

552 507

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年10月21日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090182 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 16/00, 1/10, B22F 9/02 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 明久 (INOUE, Akihisa) [JP/JP]; 〒980-0861 宮城県 仙台市 青葉区 川内元支倉35 川内住宅11-806 Miyagi (JP). 木村 久道 (KIMURA, Hisamichi) [JP/JP]; 〒989-2311 宮城県 亶理郡 亶理町 荒浜字 藤平橋44 Miyagi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004416
- (22) 国際出願日: 2003年4月7日 (07.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4-1-8 Saitama (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 および  
(72) 発明者: 荒田 吉明 (ARATA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒658-0056 兵庫県 神戸市 東灘区 御影町 庄の元247 Hyogo (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYDROGEN STORAGE ALLOY MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 水素吸蔵合金材料及びその製造方法

(57) Abstract: A hydrogen storage alloy material obtained by performing heat treatment of an amorphous alloy whose composition in terms of atomic% is represented by the formula:  $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$  (wherein  $15 \leq a \leq 40$ ,  $0 < b \leq 10$ , and M is at least one metal selected from among Pt, Au, Fe, Co and Ni) in air or another oxygen atmosphere, characterized in that Pd, M metal and a compound thereof are dispersed in the form of superfine particles in a base phase of  $ZrO_2$ . This alloy material exhibits a hydrogen storage quantity of 2.5 wt.% or more based on the weight of Pd. This alloy material is suitable for use as a hydrogen storage/transportation medium. This alloy material can be produced by providing a melt of master alloy prepared from an ingot, effecting rapid solidification thereof at a cooling rate of  $10^4$  K/s or greater to thereby obtain an amorphous alloy, and conducting oxidative heat treatment of the amorphous alloy in air or another oxygen atmosphere at 250 to 350°C so as to carry out selective oxidation of alloy element Zr with the result that hydrogen storage metal Pd or Pd compound is dispersed in the form of nanodiameter superfine particles in the base phase of  $ZrO_2$ .

(57) 要約: 原子%による組成が、組成式:  $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$  (式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 < b \leq 10$ を満足する。Mは、Pt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種の金属)により表わされる非晶質合金を大気中又は酸素雰囲気中で熱処理することによって得られる、Pd、M金属及びそれらの化合物が超微細粒子の形で $ZrO_2$ 母相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金材料。この合金材料は、水素吸蔵量がPd重量比2.5重量%以上を示す。この合金材料は、水素貯蔵・輸送媒体として適する。溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4$ K/s以上の冷却速度において急冷凝固した非晶質合金を作製後、大気中又は酸素雰囲気中で250~350°Cで酸化熱処理を施し、合金元素Zrを選択酸化させ、 $ZrO_2$ 母相中に水素吸蔵金属Pd又はPd化合物をナノ粒径の超微細粒子として分散させることによって製造できる。

WO 2004/090182 A1

## 明 細 書

## 水素吸蔵合金材料及びその製造方法

1

## 技術分野

本発明は、Zr-Pd非晶質合金にPt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種の第三元素を添加した合金を前駆体とした、水素吸蔵金属のナノ微細粒子が分散した水素吸蔵合金材料及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、水素吸蔵放出特性に優れた水素貯蔵容器として使用可能な前記の水素吸蔵合金材料に関するものである。

5

## 背景技術

水素吸蔵合金には、Mm（ミッシュメタル）-Ni系、Ti-V系など種々の合金が知られている。特に、Mm-Ni系及びTi-V系は、電池の電極材や水素貯蔵用として使用されている。しかし、従来の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵量が少ないため、電池の電極材においては電池の容量不足を生じ、水素貯蔵用としては大型の製品になってしまう問題があった。

10

一方、水素吸蔵量を増加させる方策として、新合金の探索の他に、例えば、メカニカルアロイング（mechanical alloying）や液体急冷凝固法による合金組織の超微細化・非晶質化など、水素吸蔵合金の作製プロセッシングの開発、合金中の微細組織の制御が試みられている。

15

例えば、合金系は公知のMg-Ni系であるが、メカニカルアロイングにより合金を非晶質にすることにより、室温でも水素の吸放出が可能な非晶質Mg-N

20

1 i系水素吸蔵合金が開発されている(例えば、特許文献1、特許文献2)。また、Pd金属微粒子のみからなる水素吸蔵金属体も知られている(特許文献3)。しかしながら、一方では、非晶質合金系の水素吸蔵合金の大半はプラトー(plateau)を有さず、実用化にはさらなるブレイクスルーが必要であることが指摘されている。

5 さらに、メカニカルアロイングやメカニカルグラインディング(mechanical grinding)による製造方法では、長時間の粉末混合及び合金処理化を行わなければ製品に至らず、生産性に乏しいという問題点がある。

特許文献1 特開平11-61313号公報

10 特許文献2 特開平11-269572号公報

特許文献3 特開平4-311542号公報

#### 発明の開示

15 水素吸蔵金属又は合金をメカニカルアロイングやメカニカルグラインディングによって微細粒多結晶組織とし、水素吸蔵特性の改善が試みられている。本発明者らは、これらの状況を鑑み、より効率的に水素を吸蔵する微細組織を有する水素吸蔵金属のナノ微細粒子が分散した水素吸蔵合金材料及びその製造方法を提供することを目的として、鋭意検討を行った。

20 その結果、水素吸蔵金属のPdをZrと合金化した組成式 $Zr_{100-x}Pd_x$ ( $x = 35, 50, 60$ 等原子%)により表わされる合金を作製し、この合金を酸化させることによって合金中のZrが選択酸化し、その酸化物 $ZrO_2$ (ジルコニア)母相中に非晶質状態から凝集・生成した水素吸蔵金属Pdの超微細ナノ粒子が分

1 散した微細構造を有する材料を得た。

そして、この材料の水素吸蔵量は、材料中に含まれる P d の重量と同量の単体の P d の水素吸蔵量（文献値）を大きく上回り、P d 重量比 2.5 重量%以上を示すことを見出した（「日本金属学会講演概要」515頁、日本金属学会、平成  
5 12年10月1日発行）。

さらに、本発明者らは、この水素吸蔵合金の水素放出能の改善を実現した。

すなわち、本発明の第1の発明は、原子%による組成が、組成式： $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ （式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 < b \leq 10$ を満足する。Mは、Pt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種の金属）により表わされる非晶質合金  
10 を大気中又は酸素雰囲気中で熱処理することによって得られる、Pd、M金属及びそれらの化合物群が超微細粒子の形で  $ZrO_2$ 母相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金材料である。

また、本発明の第2の発明は、水素吸蔵量がPd重量比2.5重量%以上を示すことを特徴とする上記の水素吸蔵合金材料である。

15 また、本発明の第3の発明は、上記の水素吸蔵合金材料を水素貯蔵・輸送媒体として用いることを特徴とする水素貯蔵・輸送容器である。

また、本発明の第4の発明は、溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度において急冷凝固した非晶質合金を作製後、大気中又は酸素  
20 雰囲気中で250～350℃で酸化熱処理を施し、合金元素Zrを選択酸化させ、 $ZrO_2$ 母相中にPd、M金属及びそれらの化合物をナノ粒径の超微細粒子として分散させることを特徴とする水素吸蔵合金材料の製造方法である。

本発明の第1の発明において、Pd（原子% a）は15原子%以上40原子%

1 0 以下である。Pdが15原子%未満又は40原子%超であると、水素吸蔵放出量が低下し、実用に供することが難しい。また、水素吸収能の高いPdに10原子%以下のM金属を添加することにより、さらに水素放出能の改善を行うことができる。M金属の添加は好ましくは2原子%～7原子%である。PdとMの金属の  
5 総和（原子% a + b）が、15原子%未満又は50原子%であると、Zrが85原子%以上又は50原子%以下となり、急冷凝固法によって作製した合金が非晶質とならず、また、Pd量の最適範囲を外れることによる微細組織の変化により、水素吸蔵・放出量が低下し、実用に供せなくなる。非晶質形成を容易にするためにはZrは65原子%以上が望ましい。

1 0 本発明のZrO<sub>2</sub>+Pd、M金属及びそれらの化合物群の20nm程度以下のナノ超微細粒子が分散した水素吸蔵合金材料は、主にPdが水素吸蔵に寄与し、Pd重量比水素吸蔵量は2.5重量%以上であり、好ましくは3重量%以上の水素吸蔵量である。本発明の材料ではZrO<sub>2</sub>母相は本質的に水素吸蔵特性を持たないため、ZrO<sub>2</sub>の重量分を差し引いて材料中のPd重量分のみで水素吸蔵量  
1 5 を評価した値が、Pd重量比の水素吸蔵量である。

本発明においては、急冷凝固法によって作製した合金を出発材料とすることにより、材料中に偏析の無い状態の非晶質組織が得られる。この出発材料を酸化させ、Zr-Pd合金の一方の元素であるZrを優先的に選択酸化させることによって、非晶質状態のPd元素が凝集し、偏析の無い清浄な異相界面を有するPd、  
2 0 M金属及びそれらの化合物群の20nm程度以下のナノ粒径微細粒子が生成し、ZrO<sub>2</sub>母相中に分散する。したがって、出発材料が結晶性を示すことは好ましいことではない。

1 本発明において、非晶質Zr-Pd系合金出発材は、その製造方法は限定されないが、単ロール法、双ロール法、ガスアトマイズ法、又は融液抽出法などの液体急凝固法により $10^4\text{K/s}$ 以上の速度により急凝固して作製することが好ましい。

5 次に、本発明の第1の発明に係わる水素吸蔵金属のナノ超微細粒子が分散した水素吸蔵合金を作製する方法について説明する。

最初に、目的の合金組成になるように母合金を溶製する。溶製時は、アルゴン等の不活性雰囲気を充填したアーク溶解炉中で行うことが望ましい。次に、作製した母合金を、再度溶解した後、その溶湯を $10^4\text{K/s}$ 以上の冷却速度によつて急凝固合金を作製する。

10 このような $10^4\text{K/s}$ 以上の冷却速度で急速に凝固させる方法は、従来公知の単ロール法、双ロール法、ガスアトマイズ法、又は回転液中噴霧法などの種々の液体急凝固法を用いることが出来る。本発明においては、冷却速度の操作が比較的容易な単ロール法を用いることが好ましい。 $10^4\text{K/s}$ より遅いと非晶質の形成が困難である。

15 さらに、上記の方法で作製した箔、粉末、線などの形状の非晶質合金からなる出発材料を $250\sim 350^\circ\text{C}$ 程度でおよそ24時間、大気中あるいは酸素雰囲気中で酸化させる。加熱方法は特に限定されないが、生産性に優れる種々の方法を用いることが出来る。ただし、材料中のZrのみを選択酸化させ、Pd等他の著しい酸化を抑えるため、 $400^\circ\text{C}$ 以上の高温への加熱は望ましくない。 $250^\circ\text{C}$ 未満ではZrの十分な酸化が得られないため、望ましくない。

20 Pd及びM金属の種類及び添加量によってZrO<sub>2</sub>母相中に析出する金属粒子

- 1 の状態が変わる。例えば、M金属の量が少ない場合は、ZrO<sub>2</sub>中にPd-M金属  
属粒子及び余りのPd粒子が析出するか、又はそれらの酸化物が析出するか、又  
はPdとM金属が別々に析出（互いに固溶し難い場合）する。M金属の量が多い  
場合は、ZrO<sub>2</sub>中にPd-M金属の合金粒子（化合物：Intermetallic）及び  
5 余りのM金属粒子が析出するか、又はそれらの酸化物が析出するか、又はPdと  
M金属が別々に析出（互いに固溶し難い場合）する。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

#### 10 実施例1、及び比較例1、2

表1に示す各種組成を有する合金を、アルゴン雰囲気中でアーク溶解炉を用い  
て溶製し母合金を作製した後、単ロール法により偏平状の急冷凝固薄帯を作製し  
た。単ロール法においては、石英製ノズルを用いて、アルゴン雰囲気下で熔融し  
た後、孔径0.3mmの石英製ノズルを用い、4000rpmで回転している直  
15 径20cmの銅ロール上に0.3kg/cm<sup>2</sup>で噴出し、急冷凝固させて幅1m  
m、厚さ20μmの非晶質合金箔を作製した。次に、この非晶質合金箔を280  
〜350℃でおよそ24時間、大気中あるいは酸素雰囲気中で酸化させ、得られ  
た合金を30μm程度の大きさに粉砕した後、50℃、150℃の温度下で水素  
吸蔵量の測定を行った。

20 測定には鈴木商館製のジーベルツ型PCT特性測定装置を用いて5MPaまで  
の水素加圧測定を行った。また、水素吸蔵を行う前に、結晶相の析出の有無を判  
断するため、X線回折法による相の同定を行った。

実施例 1、2 は、Pd + Ni 重量比で換算した Pd + Ni 重量比水素吸蔵量、  
また、比較例 5 は同様に Au 重量比で換算した Au 重量比水素吸蔵量を記した。

表 1

	出発材の組成 (at.%)	水素吸 蔵特性 測定温 度 (°C)	材料全 体の水 素吸蔵 量 (wt.%)	Pd 重 量比水 素吸蔵 量 (wt.%)	Pd 重 量比水 素放出 量 (wt.%)	組 織	出発材 の相
実施例 1	Zr <sub>65</sub> Pd <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub>	150	0.71	2.30	1.21	Pd ナノ粒子 +ZrO <sub>2</sub>	非晶質
実施例 2	Zr <sub>65</sub> Pd <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub>	50	0.78	2.51	1.57	Pd-Ni 合金ナノ粒子 +ZrO <sub>2</sub>	非晶質
比較例 1	Zr <sub>65</sub> Pd <sub>35</sub>	150	0.71	2.19	0.54	Pd ナノ粒子 +ZrO <sub>2</sub>	非晶質
比較例 2	Zr <sub>65</sub> Pd <sub>35</sub>	50	0.84	2.58	1.33	Pd ナノ粒子 +ZrO <sub>2</sub>	非晶質
比較例 3	Zr <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	150	0.45	0.96	0.32	Pd 粗大粒子 +ZrO <sub>2</sub>	結晶質
比較例 4	Zr <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	50	0.59	1.26	0.61	Pd 粗大粒子 +ZrO <sub>2</sub>	結晶質
比較例 5	Zr <sub>70</sub> Au <sub>30</sub>	150	0.04	0.09	0.09	Au ナノ粒子 +ZrO <sub>2</sub>	非晶質
比較例 6	Pd(文献値)	150	0.65	0.65	0.65	Pd (粗大粒多結晶組織)	結晶質
比較例 7	Pd(文献値)	50	0.69	0.69	0.69	Pd (粗大粒多結晶組織)	結晶質

表 1 により明らかなように、実施例 1、2 の Zr-Pd-Ni 非晶質合金を出  
発材料とした場合は、材料全体の水素吸蔵量が 0.7 重量%以上であるのに対し  
て、本発明の合金材料の組成範囲から逸脱している比較例 3～5 の出発材料（比  
較例 3、4 は出発材料の非晶質形成範囲を超える Pd を含み、比較例 5 は Pd の  
替わりに水素吸蔵能力を持たない Au で置換した）では、水素吸蔵量が実施例 1、  
2 よりも劣っている。

本発明の水素吸蔵合金材料では、ZrO<sub>2</sub>母相は本質的に水素吸蔵特性を持た  
ないため、ZrO<sub>2</sub>の重量分を差し引いて材料中の Pd 重量分のみで水素吸蔵量



1 を評価した値が、P d 重量比水素吸蔵量である。この値を表 1 から比較すると、  
P d 重量比水素吸蔵量は実施例 1、2 及び比較例 1、2 では 2 重量%以上を示す  
一方、比較例 3～5 は 1.5 重量%に満たない。比較例 6、7 に示す P d 単体の  
水素吸蔵量（文献値）と比較しても、実施例 1、2 は 3～4 倍の吸収効率を示し  
5 ており、本発明の方法によって作製した水素吸蔵金属のナノ粒子が分した微細組  
織が、金属の本来有している水素吸蔵能を飛躍的に高めていることが理解される。

さらに、比較例 1、2 の P d 量の 5 原子%を M 元素として N i で置換した実施  
例 1、2 では、水素吸蔵量は比較例 1、2 とほぼ同程度であるが、使用した装置  
の最大平衡水素圧約 4.5 MP a での最大水素吸蔵量と水素放出後の残留水素吸  
10 収の差として求めると、P d 重量比水素放出量は各温度でそれぞれ比較例 1、2  
よりも格別に勝っており、M 元素を添加することによって、より実用性の高い水  
素吸蔵合金を作製することが可能であることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

15 本発明の Z r - P d - M (M = P t, A u, F e, C o, N i のうち少なくと  
も一種類の金属) 非晶質合金を前駆体とした水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出効  
率に優れ、水素吸蔵合金材料として種々の分野、特に、定置型水素貯蔵設備への  
適用に好適であり、また、水素を効率良く取り込む材料の組織設計の指針となる  
ものである。また、従来のメカニカルアロイング法によらず、連続生産が可能な  
20 単ロール法を用いて非晶質の金属 Z r - P d - M (M = P t, A u, F e, C o,  
N i のうち少なくとも一種) 合金前駆体を作製し、それを酸化させる簡便な方法  
によって、高効率の水素吸蔵合金を得ることが出来る。

## 請求の範囲

1. 原子%による組成が、組成式： $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ （式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 < b \leq 10$ を満足する。Mは、Pt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種の金属）により表わされる非晶質合金を大気中又は酸素雰囲気中で熱処理することによって得られる、Pd、M金属及びそれらの化合物が超微細粒子の形で $ZrO_2$ 母相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金材料。

2. 水素吸蔵量がPd重量比2.5重量%以上を示すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金材料。

3. 請求の範囲第1項又は第2項記載の水素吸蔵合金材料を水素貯蔵・輸送媒体として用いることを特徴とする水素貯蔵・輸送容器。

4. 溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度において急凝固した非晶質合金を作製後、大気中又は酸素雰囲気中で $250 \sim 350^\circ C$ で酸化熱処理を施し、合金元素Zrを選択酸化させ、 $ZrO_2$ 母相中にPd、M金属及びそれらの化合物をナノ粒径の超微細粒子として分散させることを特徴とする請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金材料の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/04416

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C22C16/00, 1/10, B22F9/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C22C1/00-49/14, B22F9/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-105609 A (Japan Science and Technology Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text (Family: none)	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 26 May, 2003 (26.05.03)		Date of mailing of the international search report 10 June, 2003 (10.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C16/00, 1/10, B22F9/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C1/00-49/14, B22F9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-105609 A (科学技術振興事業団) 2002. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

印

4 K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435